

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-145609

(P2002-145609A)

(43)公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 B 33/141  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 D 1/00

識別記号

F I  
C 0 1 B 33/141  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 D 1/00

テ-マコ-ト<sup>8</sup> (参考)  
2 H 0 8 6  
B 4 G 0 7 2  
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2000-336356(P2000-336356)

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番6号

(22)出願日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(72)発明者 野口 哲朗

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 田尻 耕三

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(74)代理人 100078503

弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 シリカ微粒子分散液の製造方法

(57)【要約】

【課題】 一次粒子が凝集している微細で多孔質な二次粒子が水中にコロイド状に分散しているシリカ微粒子分散液とその製造方法を提供する。

【解決手段】 活性ケイ酸及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液を加熱することによってシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、次に該懸濁液にアルカリの存在下に活性ケイ酸を含有する水溶液及び/又はアルコキシランを少量ずつ添加して懸濁液中のシリカ微粒子を成長させた後、該懸濁液を湿式粉碎することを特徴とするシリカ微粒子分散液の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性ケイ酸及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液を加熱することによってシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、次に該懸濁液にアルカリの存在下に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を少量ずつ添加して懸濁液中のシリカ微粒子を成長させた後、該懸濁液を湿式粉碎することを特徴とするシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項2】 前記活性ケイ酸及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液の加熱は、活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を少量ずつ熱水に対して添加するか、もしくは活性ケイ酸及びアルコキシランから選ばれる少なくとも一種を含有する水溶液を加熱することによって行われることを特徴とする、請求項1記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項3】 前記シリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液中のシリカ微粒子の成長は、該懸濁液にアルカリを添加した後活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも一種を少量ずつ添加するか、該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種とアルカリとの混合物を少量ずつ添加するか、もしくは該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種とアルカリとを少量ずつ別々に同時に添加することによって行われることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項4】 前記シリカ微粒子の成長を行う前のシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液の形成が、アルキルアンモニウム塩の存在下で行われることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項5】 アルキルアンモニウム塩がテトラメチルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項4記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項6】 前記シリカ微粒子の成長を行う前の懸濁液中のシリカ凝集物の窒素吸着法による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g} \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ細孔径が $100\text{ nm}$ 以下の範囲の細孔容積が $0.4\text{ m}^1/\text{g} \sim 2.0\text{ m}^1/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項7】 前記シリカ微粒子を成長させた後の懸濁液の湿式粉碎が、カチオン性樹脂を混合して行われることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項8】 前記湿式粉碎後のシリカ微粒子の窒素吸着法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $20\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ 、かつ細孔径が $100\text{ nm}$ 以下の範囲の細孔容積が $0.5\text{ m}^1/\text{g}$

～ $2.0\text{ m}^1/\text{g}$ である請求項1～7のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載された方法によって製造されたシリカ微粒子分散液。

【請求項10】 請求項9記載のシリカ微粒子分散液を含有する塗工液が塗工されたインクジェット記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ微粒子分散液とその製造方法に関するものであり、より詳細には、シリカの一次粒子が凝集して形成されている微細で多孔質な二次粒子が水中にコロイド状に分散しているシリカ微粒子分散液とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】コロイド状のシリカ微粒子分散液の製造方法に関しては、従来から粒子が安定に単分散したコロイダルシリカの製造方法について多くが知られている。例えば米国特許第2577484号明細書には、ケイ酸ソーダの希釈水溶液をカチオン交換樹脂で処理して酸性の活性ケイ酸水溶液を調製し、この活性ケイ酸水溶液の一部に対しケイ酸ソーダをアルカリとして添加して安定化させて加熱重合することにより、シリカのシード粒子が単分散した液（シード液）を作り、アルカリ条件を保持しながら活性ケイ酸水溶液の残部（フィード液）をこれに徐々に添加してケイ酸を重合させ、コロイダルシリカの単分散粒子を成長させる方法が開示されている。

【0003】単分散コロイダルシリカを製造する場合、工業的に最も多く使用される製造方法は上記のようなイオン交換樹脂法である。この方法により、安価な工業製品である水ガラスを始めとするアルカリ金属ケイ酸塩を原料として、粒径を自由にコントロールしながら、かつ粒径分布がシャープなコロイダルシリカを製造することが可能となっている。これらの方法で得られるコロイダルシリカは、そのほとんどが真球状粒子であり、各粒子が凝集することなく単分散しているため、乾燥状態では粒子が密に充填され、粒子間の空隙が非常に少ない構造をとる。従って、これらコロイダルシリカの細孔容積は一般的には $0.5\text{ m}^1/\text{g}$ 未満である。

【0004】一方、細孔容積の大きい多孔質シリカとしては湿式法で製造される含水非晶質シリカがある。これはケイ酸アルカリ溶液に鉱酸を混合し、ゲル化あるいは沈降させた後湿式粉碎して得られるものである。例えば、特開昭55-116613号公報には、ケイ酸アルカリ水溶液に対して2段に分けて酸添加を行い、反応後の溶液をろ過して水和ケイ酸の湿潤ケークを得、該湿潤ケークにせん断力又は振動を与えてスラリーとした後、噴霧乾燥することによって細孔容積 $0.5\text{ m}^1/\text{g}$ 以上の含水ケイ酸非晶質シリカを得る方法が開示されている。このような湿式法で得られるシリカは、一次粒子が

凝集して二次粒子を形成しており、一次粒子間あるいは二次粒子間の空隙により一般に $0.5\text{ m}^1/\text{g}$ 以上の高い細孔容積を保持している。しかしその粒子径が $1\sim20\text{ }\mu\text{m}$ であることから、光の散乱度が高く、その分散液は一般に白濁し、バインダーとの混合塗膜を作成した場合にも、その塗膜は不透明となる。また粉碎法により微細化するため粒度分布が広く、水分散液は静置により沈殿を生じコロイドとしての性質を示さない。

【0005】上記の含水非晶質シリカを機械的手段で湿式粉碎処理する方法は、コロイド状シリカ微粒子の分散液を得る方法として公知である。例えば特開平9-286165号公報には、合成無定型シリカに機械的手段で強い力を加えることにより、 $3\text{ nm}\sim40\text{ nm}$ の一次粒子が凝集してなる $10\text{ nm}\sim300\text{ nm}$ の二次粒子となるコロイド状シリカ微粒子の製造方法が開示されている。

【0006】また、乾式法により得られるシリカを水中で機械的に粉碎する方法もシリカの二次粒子が水中にコロイド状に分散した分散液を得る方法として公知である。例えば、特公昭59-169922号公報には、揮発性珪素化合物を火焰中で高温分解する方法により、分散性・透明性に優れた乾式法シリカを提供する方法が記載されている。乾式法シリカは嵩高い粉体であり、その水分散液は湿式法シリカと比べると機械的に粉碎することが比較的容易である。しかしながら、凝集した一次粒子間の結合が比較的弱いために、塗膜を作成する際に水の乾燥によりもたらされる、空隙間に働く強力な毛管力に対しては、凝集状態の破壊が起こり易く、塗膜にクラックが形成され易いなどの問題がある。また、乾式法で一般に使用される揮発性珪素化合物、主に四塩化珪素は、水ガラスを始めとするアルカリ金属ケイ酸塩原料と比較して原料コストが高いという欠点を有していた。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コロイド状のシリカ微粒子分散液及び製造方法を提供することにあり、特に、シリカの一次粒子が凝集して形成された微細かつ多孔質な二次粒子が水中にコロイド状に分散した分散液であって、該分散液を含有する塗工液を形成した場合、乾燥によって多孔質かつ透明度の高い塗膜を形成できるシリカ微粒子分散液とその製造方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは銳意検討を重ねた結果、活性ケイ酸水溶液を加熱することによって微細なシリカ微粒子の凝集物が懸濁した液を得、この懸濁液をシード液（種液）として、シード液中に含まれるシリカ微粒子を成長させ、その後、該懸濁液を湿式粉碎するという方法により上記のコロイド状のシリカ微粒子分散液を得ることができることを見いだした。本発明は以下の各発明を包含する。

【0009】(1) 活性ケイ酸及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液を加熱することによってシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、次に該懸濁液にアルカリの存在下に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を少量ずつ添加して懸濁液中のシリカ微粒子を成長させた後、該懸濁液を湿式粉碎することを特徴とするシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0010】(2) 前記活性ケイ酸及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液の加熱は、活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を少量ずつ熱水に対して添加するか、もしくは活性ケイ酸及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液を加熱することによって行われることを特徴とする、(1)記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0011】(3) 前記シリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液中のシリカ微粒子の成長は、該懸濁液にアルカリを添加した後活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種を少量ずつ添加するか、該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種とアルカリとの混合物を少量ずつ添加するか、もしくは該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシランから選ばれる少なくとも1種とアルカリとを少量ずつ別々に同時に添加することによって行われることを特徴とする(1)又は(2)に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0012】(4) 前記シリカ微粒子の成長を行う前のシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液の形成が、アルキルアンモニウム塩の存在下で行われることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

(5) アルキルアンモニウム塩がテトラメチルアンモニウム塩であることを特徴とする(4)記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0013】(6) 前記シリカ微粒子の成長を行う前の懸濁液中のシリカ凝集物の窒素吸着法による比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}\sim1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、かつ細孔径が $100\text{ nm}$ 以下の範囲の細孔容積が $0.4\text{ m}^1/\text{g}\sim2.0\text{ m}^1/\text{g}$ であることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0014】(7) 前記シリカ微粒子を成長させた後の懸濁液の湿式粉碎が、カチオン性樹脂を混合して行われることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0015】(8) 前記湿式粉碎後のシリカ微粒子の窒素吸着法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $20\text{ nm}\sim700\text{ nm}$ 、かつ細孔径が $100\text{ nm}$ 以下の範囲の細孔容積が $0.5\text{ m}^1/\text{g}\sim2.0\text{ m}^1/\text{g}$ である(1)～(7)のいずれか1項に記

載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0016】(9) 前記(1)～(8)のいずれか1項に記載された方法によって製造されたシリカ微粒子分散液。

(10)前記(9)記載のシリカ微粒子分散液を含有する塗工液が塗工されたインクジェット記録用シート。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のシリカ微粒子分散液の製造方法では、最初にシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、これをシード液（種液）として使用する。このシード液調製工程において得られるシリカ微粒子凝集物は、活性ケイ酸の縮合反応によって生じる非常に微細なシリカの一次粒子（シード粒子）が凝集したものであり、凝集物中には内部空隙を保有する。その物性としては窒素吸着法による比表面積が300m<sup>2</sup>/g～1000m<sup>2</sup>/g、細孔径が100nm以下の細孔容積が0.4m<sup>3</sup>/g～2.0m<sup>3</sup>/gであることが望ましい。特に、シード液中のシリカ微粒子凝集物の細孔容積は、成長操作後のシリカ微粒子凝集物及びその湿式粉碎後の最終的なシリカ微粒子の細孔容積を直接的に決定するため、細孔容積0.5m<sup>3</sup>/g以上の多孔性であることがさらに望ましい。

【0018】また、シード液中のシリカ微粒子凝集物の濃度は、SiO<sub>2</sub>換算濃度で0.05重量%以上であることが望ましい。シード液中のSiO<sub>2</sub>換算濃度が0.05重量%未満であると、後のシリカ微粒子凝集物を成長させる過程で、新たな单分散状の粒子が発生することがあり、最終的に得られるシリカ微粒子分散液の細孔容積が減少することがある。

【0019】上記のシード液を製造する方法としては二種類の方法が挙げられ、その第一の方法は、加熱した水に活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加する方法である。本発明の第一の方法で用いられる活性ケイ酸水溶液は、例えばアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を水素型陽イオン交換樹脂でイオン交換処理して得られるpH4以下の酸性のケイ酸水溶液をさす。活性ケイ酸水溶液としてはSiO<sub>2</sub>換算濃度として1～6重量%が好ましく、より好ましくは2～5重量%、かつpH2～4である活性ケイ酸水溶液が望ましい。アルカリ金属ケイ酸塩としては、市販工業製品として入手できるものでよく、より好ましくはSiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O（但し、Mはアルカリ金属原子を表す。）モル比として2～4程度のナトリウム水ガラスを用いるのが好ましい。

【0020】活性ケイ酸水溶液のSiO<sub>2</sub>換算濃度としては1～6重量%が望ましい。SiO<sub>2</sub>換算濃度が6重量%を超える場合、イオン交換樹脂カラム塔内での溶液の増粘が著しくなり処理し難くなる恐れがある。一方SiO<sub>2</sub>換算濃度が1重量%以下の場合、反応液中の水分量が増大し、生産効率が低下する。

【0021】活性ケイ酸水溶液が添加される水の加熱温度は、一般的には60°C以上、好ましくは80°C以上で

ある。温度が低いとケイ酸の縮合速度が遅く、シード液の製造効率を低下させる。また、水のpHは好ましくは8以下、より好ましくは7以下である。pHが8を超える場合、ケイ酸の縮合によって生じるシード粒子の凝集が十分には進行せず、シード液として使用した場合に十分な細孔容積をもったシリカ微粒子凝集物が得られない恐れがある。また添加される活性ケイ酸が新たなシード粒子を生成することなく既存のシード粒子の成長に供される頻度が高まり、シード液を製造する効率が低下する。

【0022】活性ケイ酸水溶液の熱水への添加方法に特に制限はないが、一定速度で連続添加を行うことが好ましい。ケイ酸が熱水中で縮合することによって、まず微細なシリカの一次粒子が生成し、次にそれらが凝集することによってシリカ微粒子の凝集物が生成するが、一次粒子の凝集の進行は溶液中のSiO<sub>2</sub>濃度及び加熱時間に大きく依存する。すなわち、熱水中に添加される活性ケイ酸量が増加し、シリカの等電点（約pH2.2）に向けて溶液のpHが減少していくに従って、また活性ケイ酸水溶液の添加開始時間からの加熱時間が長くなるに従い、一次粒子の凝集が進行する。従って、活性ケイ酸水溶液と水の仕込比や活性ケイ酸水溶液の熱水への添加速度は、これらの傾向を踏まえた上で最適値に設定される。

【0023】シード粒子の凝集の様子は、反応溶液の濁度の変化、又は粘度の変化として容易に視認できる。ケイ酸の熱水への添加量が増加するに従い、すなわちシード粒子の凝集が進行するに従い、透明な反応溶液は次第に青みを帯び、粘度が上昇する。さらに凝集が進行するに従って溶液の濁度が上昇し、ある時点を過ぎるとシリカ微粒子凝集物が懸濁した半透明な半ゲル状の懸濁液へ転じる。ここで、該懸濁液は、そのままの状態では粘度が高いためにシリカ微粒子凝集物が全体的に分散しているが、水で希釈するとシリカ微粒子凝集物が沈降する。従って該懸濁液は沈降しない一般的なシリカのコロイド溶液とは異なる。

【0024】このシリカ微粒子凝集物懸濁液となった時点以降も活性ケイ酸水溶液の滴下を続けた場合、シリカ微粒子凝集物がさらにシード液中に生成していくが、懸濁液化した時点以降のシリカ微粒子凝集物の細孔容積や比表面積はほとんど変化せず、ある一定値に到達する。一方、本発明の方法の場合と異なり、シード粒子の凝集が十分に進行しない時点で活性ケイ酸水溶液の添加を終了すると、シード液は青みを帯びた透明溶液のままであるが、後の成長操作を経ても十分な細孔容積を持ったシリカ微粒子を得ることができない。

【0025】シード液を製造する本発明の第二の方法は、活性ケイ酸水溶液を加熱する方法である。活性ケイ酸水溶液としてはSiO<sub>2</sub>換算濃度として1～6重量%が好ましく、より好ましくは2～5重量%でかつpH2

～4である活性ケイ酸水溶液が望ましい。活性ケイ酸水溶液の加熱温度は、一般的に60℃以上、好ましくは80℃以上である。温度が低いとケイ酸の縮合速度が遅く、シード液の製造効率を低下させる。

【0026】また、シード粒子の凝集の進行は活性ケイ酸水溶液中の $\text{SiO}_2$ 換算濃度、及び加熱時間に大きく依存する。すなわち、活性ケイ酸水溶液の濃度が高く、加熱時間が長くなるほど、シード粒子の凝集が速く進行する。

【0027】シード粒子の凝集の様子は、前述したシード液の第一の製造法と同様に、反応溶液の濁度の変化、又は粘度の変化として容易に視認できる。ケイ酸の加熱時間が長くなるほど、透明な反応溶液は青みを帯び、粘度が上昇する。さらに凝集が進行するに従って溶液の濁度が上昇し、ある時点を過ぎるとシリカ微粒子凝集物が懸濁した半透明な半ゲル状の懸濁液へ転じる。一方、本発明の方法とは異なり、シード粒子の凝集が十分に進行しない時点では活性ケイ酸水溶液の加熱を終了すると、シード液は青みを帯びた透明溶液のままであるが、後の成長操作を経ても十分な細孔容積を持ったシリカ微粒子を得ることができない。

【0028】上記の第一及び第二のシード液製造工程においては、アルキルアンモニウム塩を添加しておくと、シード粒子の凝集が促進され、シード液の製造時間が短縮される。また、成長操作後のシリカ微粒子の細孔容積が増大し、最終的に得られるシリカ微粒子分散液をインクジェット記録用シートのインク受容層に用いると、透明性がやや損なわれるものの、インク吸収量が大幅に増加する効果が得られる。さらに、アルキルアンモニウム塩の添加によってシリカ微粒子分散液の安定性が高くなる効果も得ることができる。アルキルアンモニウム塩を添加しない場合には、最終的に得られるシリカ微粒子分散液の濃度が高くなるに従い、粘度が急激に上昇し、場合によっては短時間のうちにゲル化することがある。しかし、アルキルアンモニウム塩を添加してシリカ微粒子分散液を作成すると、そのような現象を大幅に軽減することができる。

【0029】添加するアルキルアンモニウム塩としては特に限定されないが、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、プロピルアンモニウム塩、ブチルアンモニウム塩、ラウリルアンモニウム塩、ステアリルアンモニウム塩などのモノアルキルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩などのジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩などのトリアルキルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩などのテトラアルキルアンモニウム塩などが例示さ

れる。これらのアルキルアンモニウム塩の中で、テトラアルキルアンモニウム塩は効果が高いので好ましく、特にテトラメチルアンモニウム塩が好ましい。テトラメチルアンモニウム塩を使用した場合には、微量の添加でシード粒子の凝集促進効果が得られる他、最終的なシリカ微粒子分散液の安定性が高くなる効果も得られる。

【0030】アルキルアンモニウム塩の添加量としては、シード液製造時に使用する活性ケイ酸水溶液中に含まれる $\text{SiO}_2$ 換算重量に対して、0.05～1%を添加することが望ましい。また、アルキルアンモニウム塩の添加方法としては、第一のシード液製造方法においては熱水中にあらかじめ添加しておく方法、第二のシード液製造方法においては活性ケイ酸水溶液にあらかじめ添加しておく方法が望ましい。

【0031】上記の方法により得られるシード液に含まれるシリカ微粒子凝集物を成長させる工程は、必要量のアルカリの存在下で行う。このアルカリは、シード液に添加していく活性ケイ酸の縮合触媒、あるいはアルコキシシランの加水分解触媒として作用する。使用するアルカリとしては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属ケイ酸塩、アンモニア、第4級アンモニウムハイドロオキサイド、アミン類などの窒素化合物を挙げることができ、これらのアルカリを単独で又は混合して用いる。この中でも溶液のpHのコントロールが容易であり、乾燥塗膜を作成する際に容易に揮散させることができ、アノニアがより好ましい。さらに、アノニアを使用すると、シリカとバインダーの乾燥塗膜を作成した場合に塗膜の透明度が良好である。

【0032】アルカリの添加量については特に限定されないが、シリカ微粒子凝集物を含む懸濁液のpHを6.5以上、より好ましくはpH7以上11以下にするために必要なアルカリ量が望ましい。より詳しくはシード粒子凝集物におけるシリカ成分( $\text{SiO}_2$ )1モルに対して $1 \times 10^{-3}$ ～1.0モル、より好ましくは、0.01～0.1モルのアルカリ量とすることが望ましい。懸濁液のpHが6.5未満であるとケイ酸の縮合反応が遅く、成長操作時の製造効率が低下する。また、溶液のpHが11を超えると、シリカが溶液中に溶出するため、シリカ分の収率が低下する。

【0033】アルカリの添加方法は、各シード粒子の成長工程前のシード液に一時に添加する方法、あるいは成長工程時においてシード液に添加していく活性ケイ酸水溶液と共に少量ずつ添加する方法、又は活性ケイ酸水溶液に混合して少量ずつ添加する方法をとることができる。活性ケイ酸水溶液にアルカリを混合してシード液に添加する場合には、活性ケイ酸水溶液のpHが7以上となるアルカリ量を混合することが望ましい。活性ケイ酸水溶液のpHが7未満となる場合、活性ケイ酸水溶液が

短時間のうちにゲル化することがある。

【0034】シード液中のシード粒子の成長工程では、シード液を60°C以上、好ましくは80°C以上に加温することが望ましい。温度が低いとケイ酸の縮合速度が遅く、製造効率を低下させる。

【0035】加温されたシード液に対して、シード粒子を成長させるために活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加する。活性ケイ酸水溶液の添加方法に特に制限はないが、一定速度で連続添加を行うことが好ましい。また、活性ケイ酸水溶液の添加中は、溶液のpH低下を防止するために、必要量のアルカリを随时添加してもよい。

【0036】活性ケイ酸水溶液の加温されたシード液への添加速度は、新たなシード粒子を生成させる余剰の活性ケイ酸がシード液中に存在しないように、シード液中のシード粒子凝集物に含まれる  $\text{SiO}_2$  1モルあたり  $\text{SiO}_2$  に換算して0.001~0.1モル/分の速度で滴下することが望ましい。0.1モル/分を超える速度で滴下すると、新たな単分散したシード粒子が生成し、細孔容積を低下させる恐れがある。

【0037】また、活性ケイ酸水溶液の添加量は、使用するシード液中のシード粒子凝集物の比表面積（一次粒子径）に依存し、所望の比表面積まで一次粒径を成長させるために必要な  $\text{SiO}_2$  固形分量に相当する活性ケイ酸水溶液を添加する。添加する活性ケイ酸水溶液は、シード液への添加前に縮合が進行しないように、60°C以下、好ましくは40°C以下の温度で添加することが望ましい。活性ケイ酸水溶液の添加終了後は、そのまま冷却しても十分安定であるが、ケイ酸の縮合を完結させるためにも好ましくは1~12時間、70°C以上の温度で更に加熱処理することが好ましい。

【0038】上記のシード液製造方法及びシード液の成長操作には活性ケイ酸水溶液の代わりにアルコキシランを用いることができる。活性ケイ酸水溶液を用いてシード液を製造する場合には、シリカ微粒子からなる凝集物がある時点で急激に形成されるのに対し、アルコキシランを用いると比較的緩やかに凝集物が形成されるので製造工程の管理が容易である。また、アルコキシランは活性ケイ酸水溶液と比較して  $\text{SiO}_2$  換算濃度が高く、反応終了時の溶液の  $\text{SiO}_2$  換算濃度が高くなるため、最終的なシリカ微粒子分散液の濃縮負荷を低減することが出来る利点もある。

【0039】アルコキシランとしては、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラプロポキシラン、テトラ-*n*-ブロキシラン、テトラ-*s*ec-ブロキシラン、テトラ-*t*er-ブロキシランなどを用いることができ、これらのアルコキシランが縮合したオリゴマーでも良く、これらのアルコキシランを単独で又は混合して使用する。これらのアルコキシランの中ではテトラエトキシランが安価であり好ましい。アルコキシランはそのまま用いても良く、溶媒で

希釈して添加してもかまわない。さらに、水で部分的に加水分解してから使用しても良い。

【0040】上記の成長操作の終了したシリカ微粒子凝集物懸濁液を、機械的手段による湿式粉碎処理することによってシリカ微粒子分散液（シリカゾル）とする。本発明における成長操作の終了したシリカ微粒子凝集物は、ケイ酸アルカリ溶液に鉛酸を混合し、ゲル化あるいは沈降させた後、湿式粉碎して得られる一般的な含水非晶質シリカと比較して粉碎することが容易であり、動的光散乱法を用いたレーザー粒度計による平均二次粒子径が20nm~700nmまで粉碎することができる。このため、該粉碎処理により得られるシリカ微粒子分散液は、一般的な湿式粉碎法シリカスラリーと比較して透明性が高い。また、本発明により得られるシリカ微粒子分散液は湿式粉碎処理後の安定性が高く、長期間保存しても再凝集や沈殿を起こすことなく安定である。

【0041】機械的手段としては、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、高速回転ミル、ローラーミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー等の機械的手法が挙げられ、これらの手段を組み合わせても良い。これらの中でも特に高圧ホモジナイザーを使用した場合、粉碎・分散処理が高効率で行われ、連続式であることから大量の試料を処理することも可能であり、好適である。

【0042】また、湿式粉碎処理する前に、シリカ微粒子凝集物懸濁液にあらかじめカチオン性樹脂を混合しておくと、湿式粉碎処理後のシリカ微粒子はカチオン性に変性される。このようなカチオン性のシリカ微粒子は、インクジェット記録においてアニオン性の水性染料を定着させる材料として好適である。また、カチオン性樹脂がシリカ微粒子の表面を被覆して保護コロイドとして機能するため、シリカ微粒子の安定性が高くなる効果も得ることができる。

【0043】カチオン性樹脂の例としては、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩酸塩、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート四級化物、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート四級化物、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリラミド塩酸塩、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリラミド四級化物、ビニルイミダゾリウムメトクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、モノアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン塩酸塩等の重合物又は共重合物が挙げられる。その他、ポリエチレンイミン塩酸塩、ジアンジアミド・ポリアルキレンポリアミン縮合物、2級アミン・エピクロロヒドリン付加重合物、ポリエボキシアミンなどのカチオン性を有する構造を含む重合物も例示されるが、これらに限定されない。

【0044】ところで上記のような湿式粉碎処理によって得られたシリカ微粒子の表面は、シランカップリング

剤を用いて修飾しても良いし、ポリマー、金属酸化物、金属水酸化物、カチオン化剤、界面活性剤、アミンなどの各種化合物を用いて修飾し、様々な機能性を与えることも可能である。このようにして得られたシリカ微粒子分散液は、余剰の水分を除去してシリカ微粒子の濃縮を行なうことが好ましく、エバボレーターや限外ろ過膜などを使用することができる。

【0045】以上、上記のシリカ微粒子分散液の製造方法を用いることにより、窒素吸着法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $20\text{ }\sim 70\text{ nm}$ 、且つ細孔径 $100\text{ nm}$ 以下の範囲の細孔容積が $0.5\text{ ml/g} \sim 2.0\text{ ml/g}$ のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液を製造することができる。このシリカ微粒子分散液はインクジェット記録シートのインク受容層に好適であり、インク吸収量が多く、且つ色濃度の高い高品質のインクジェット記録シートを製造することができる。

【0046】ここで、比表面積が小さいことは一次粒子径が大きいことを意味し、比表面積が大きいことは一次粒子径が小さいことを意味する。球状シリカ粒子が単分散コロイド状シリカである場合、一次粒子の直径は、 $D_{(\text{nm})} = 2.720 \times 10^3 / \text{比表面積} (\text{m}^2/\text{g})$ で計算できるが、本発明のシリカ微粒子は一次粒子が化学結合して二次粒子を形成しているため、一次粒子の直径を正確に求めることは困難である。このため本発明では一次粒子の平均粒子径の尺度として比表面積を採用した。

【0047】本発明で製造されるシリカ微粒子を透過型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、商標：H-300形日立電子顕微鏡）で観察したところ、直径 $5\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ の球状一次粒子が凝集した構造をしていた。比表面積が上記範囲よりも小さい場合には、一次粒子が大きくなるため光散乱が強くなり、分散液及び乾燥塗膜の透明性が低下する。一方、比表面積が上記範囲よりも大きい場合には、一次粒子が小さすぎてゲル化を起こしやすくなり、作業性を損ねることになる。また、バインダーと混合して乾燥塗膜を作成する場合にひび割れが起こり易くなり、良好な塗膜が得られにくい。 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ に比表面積を制御することで、透明性が高く、作業性に優れたシリカ微粒子分散液を得ることができる。

【0048】前記シリカ分散液を使用して製造される本発明のインクジェット記録用シートにおけるインク受容層には、接着剤として、例えば酸化濁粉、エーテル化濁粉等の濁粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、スチレン-*p*タジエン系ラテックス、アクリル系ラ

テックス、ポリエステルポリウレタン系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等の水性接着剤、或いは、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の有機溶剤可溶性樹脂が、単独あるいは複数を混合して用いられる。これらの接着剤は、一般に顔料 $100$ 重量部に対して $1\sim 200$ 重量部、好ましくは $10\sim 100$ 重量部程度の範囲で使用される。

【0049】更に、インク受容層中には、カチオン樹脂、顔料分散剤、増粘剤、架橋剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、螢光増白剤、防腐剤、防バイオ剤、耐水化剤等を適宜添加することもできる。

【0050】インク受容層は、インク受容層用塗液をバーコーター、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、カーテンコーティング等の塗工方式で支持体上の少なくとも片面に乾燥後の塗布量が $2\sim 30\text{ g/m}^2$ 程度となるように塗布乾燥して形成される。因みに、塗布量が $2\text{ g/m}^2$ より少ないと記録画質が低下し、また $30\text{ g/m}^2$ より多いと塗膜強度が低下する恐れがある。

【0051】また、特に高い光沢を付与したい場合には、インク受容層を光沢処理することもできる。光沢処理法としては、一定の平滑を有する成形面を利用して記録面を支持体に転写して得るなどの方法（キャスト法、フィルム転写法など）が挙げられる。

【0052】キャスト処理の方法としては、ウェット法、ゲル化法及びリウェット法がある。ウェット法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿潤状態にあるうちに該光沢発現層を加熱された鏡面ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。ゲル化法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿潤状態にあるうちにこの光沢発現層をゲル化剤浴に接触させ、ゲル化状態にした光沢発現層を加熱ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。リウェット法は、湿潤状態の光沢発現層を一旦乾燥してから再度湿潤液に接触させた後、加熱ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。また、インク受容層をフィルム等の平滑な成形面に塗工乾燥することにより設け、支持体（支持体に他のインク受容層を有する場合は他のインク受容層）に転写し、成形面を剥離する方法を用いると銀塗写真と同等の高光沢を得ることが可能であり好ましい態様である。

【0053】成形面に使用される材料としては、高表面平滑性を有するセロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチックフィルム類、ポリエチレンラミネート紙、グラシン紙、含浸紙、蒸着紙等の紙類、金属箔、合成紙等可とう性を有するシート類及び無機ガラス、金属、プラスチック等の高平滑表面を有するド

ラムや板類が適宜使用される。特に、製造工程及び成形面と記録層の剥離適性等の観点から、高分子フィルム(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエスチル等)、高平滑表面を有する金属ドラムが好ましい。成形面は光沢を付与する目的で平滑である方が好ましく、成形面の表面粗さ(JIS B-0601)は、Raが0.5μm以下が好ましく、より好ましくはRaが0.05μm以下である。尚、表面粗さをコントロールして、セミグロス調などの風合いをもたせることが可能である。

#### 【0054】

【実施例】以下に、本発明の更に詳しい説明を実施例により行うが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に記載した試験項目の測定方法は次の通りである。

(シリカ微粒子の比表面積、細孔容積、細孔径測定法)シリカ微粒子分散液を105°Cにて乾燥し、得られた粉体試料の比表面積、細孔容積、細孔径分布を、ガス吸着法比表面積・細孔分布測定装置(Coultex社製S A3100plus型)を用い、前処理として200°Cで2時間真空脱気した後に測定した。吸着ガスとしては窒素を用いた。比表面積はBET法により求めた値を使用し、細孔容積は細孔径100nm以下の細孔の全細孔容積の値を使用した。細孔径は、脱着等温線のBJH法による解析から求められた細孔分布曲線における最大体積分率の細孔径とした。

【0055】(シリカ微粒子の平均二次粒子径測定方法)動的光散乱法によるレーザー粒度分布計(大塚電子株式会社製、商標LPA3000/3100)を用いて、シリカ微粒子分散液を十分に蒸留水で希釈した状態で測定した。平均二次粒子径はキュムラント法を用いた解析から算出される値を用いた。

【0056】(シリカ微粒子塗膜の作成及び評価法)シリカ微粒子分散液を、エバボレーターを用いて固形分濃度10重量%の濃シリカ微粒子分散液とし、この分散液に対し完全けん化ポリビニルアルコール〔(株)クラレ製、商品名:PVA-140H〕の5%水溶液をシリカ固形分100重量部に対して25固形分重量部混合した塗料を作成した。この塗料を基材である厚さ100μmの透明ポリエチレンテレフタラートフィルム〔(株)東レ製、商品名:ルミラー100-Q80D〕上に乾燥重量で23g/m<sup>2</sup>になるようにバーラー塗工し、50°Cで乾燥を行った。このシートに対して、塗工層のひび割れの状態と、インクジェットプリンターで印字した時のインク吸収性を目視で評価した。またシートの光線透過率及びヘイズの測定を行った。

【0057】(シリカ微粒子塗膜のインク吸収性)シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)にインクジェットプリンター(EPSILON製、PM-800C)のPM写真用紙印刷モードで、ISO-400の2種類の画像(「高精細カラーデジタル標準画像データISO/J

IS-SCID」、p13、画像名称:果物かご、p14、画像名称:キャンドル、財団法人日本規格協会発行)を印字し、目視にて画質を次の5段階に評価した。5点:インクのあふれがなく、色の境界部もはっきりしており、ベタ部も均一である。

4点:インクのあふれはないが、色の境界部が若干ぼやけている。

3点:インクのあふれがベタ印字部で多少目立つ。

2点:インクのあふれが全体的に目立ち、画像が部分的に破綻している。

1点:インクがほとんど吸収されず、画像が完全に破綻している。

【0058】(シリカ微粒子塗膜のひび割れの状態)シリカ微粒子塗膜のひび割れの状態を、目視にて次の5段階に評価した。

5点:亀裂・ひび割れは全くない。

4点:塗工層の一部に亀裂が入っている。

3点:塗工層の全面に亀裂が入っている。

2点:全面にひび割れが発生しており、表面に触れるとき破片が剥離する。

1点:全面にひび割れが発生しており、乾燥中に破片が自然に剥離している。

【0059】(シリカ微粒子塗膜の光線透過率測定法)シリカ微粒子塗膜の光線透過率をJIS規格K7105に従って測定した。

【0060】(シリカ微粒子塗膜のヘイズ測定法)シリカ微粒子塗膜のヘイズをJIS規格K7105に従って測定した。

#### 【0061】実施例1

(活性ケイ酸水溶液の調製)SiO<sub>2</sub>換算濃度30重量%、SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比3.1のケイ酸ソーダ溶液〔(株)トクヤマ製、三号珪酸ソーダ〕に蒸留水を混合し、SiO<sub>2</sub>換算濃度4.0重量%の希ケイ酸ソーダ水溶液を調製した。この水溶液を、水素型陽イオン交換樹脂〔三菱化学(株)製、ダイヤイオンSK-1BH〕が充填されたカラムに通じて活性ケイ酸水溶液を調製した。得られた活性ケイ酸水溶液中のSiO<sub>2</sub>換算濃度は4.0重量%、pHは2.9であった。また、Na<sub>2</sub>O換算濃度は0.1重量%以下であった。

【0062】(シード液の調製)還流器、攪拌機、温度計を備えた5リットルのガラス製反応容器中で、500gの蒸留水を100°Cに加温した。この熱水を100°Cに保ちながら、上記の活性ケイ酸水溶液を2.0g/分の速度で合計660g添加し、シード液を調製した。該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表1に示す。

【0063】(シード粒子の成長操作)上記のガラス製反応容器中で、1160gの上記シード液に対しアンモニアを0.015モル添加し、100°Cに加温した。こ

のシード液に対して、上記の活性ケイ酸水溶液を2.0 g／分の速度で合計340g添加した。活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を100℃に保って9時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。該シリカ微粒子懸濁液のpHは8.5であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。

【0064】(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフレイダイザーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で1回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。この分散液は1月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

#### 【0065】実施例2

(シード液の調製)実施例1と同じ活性ケイ酸水溶液250gを蒸留水で2倍に希釈し、これを実施例1と同一反応容器中で、2℃/分の速度で100℃まで昇温し、その後200分間100℃で保持し、シード液を調製した。該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表1に示す。

【0066】(シード粒子の成長操作)実施例1と同一反応容器中で、500gの上記シード液に対しアンモニアを0.0075モル添加し、100℃に加温した。このシード液に対して、実施例1と同じ活性ケイ酸水溶液を2.0g/分の速度で合計500g添加した。活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を100℃に保って9時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。該シリカ微粒子懸濁液のpHは8.1であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。

【0067】(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフレイダイザーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で1回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。この分散液は1月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜の性状(塗工量23g/m<sup>2</sup>)を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。また、この塗膜を用いたインクジェット印刷においては、若干のインクの溢れが見られた

が、塗工量を増量することでインクを全量吸収することが可能であり、高精細な印字結果が得られた。

#### 【0068】実施例3

(シード液の調製)実施例1と同一反応容器中で、1000gの蒸留水を100℃に加温した。この熱水を100℃に保ちながら強攪拌し、オルトケイ酸テトラエチル〔和光純薬(株)製、純度95%以上〕を0.8g/分の速度で合計150g添加し、シード液を調製した。該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表1に示す。

【0069】(シード粒子の成長操作)実施例1と同一反応容器中で、1150gの上記シード液に対しアンモニアを0.006モル添加し、100℃に加温した。このシード液に対して、オルトケイ酸テトラエチルを0.5g/分の速度で合計70g添加した。オルトケイ酸テトラエチルの添加終了後、そのまま溶液を100℃に保って9時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。該シリカ微粒子懸濁液のpHは7.6であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。

【0070】(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフレイダイザーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で1回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。この分散液は1月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

#### 【0071】実施例4

(シード液の調製)実施例1と同一反応容器中で、テトラメチルアンモニウムクロリド〔和光純薬(株)製、純度98%以上〕2.75mgを混合した500gの蒸留水を100℃に加温した。この熱水を100℃に保ちながら、実施例1と同じ活性ケイ酸水溶液を1.5g/分の速度で合計450g添加し、シード液を調製した。該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表1に示す。

【0072】(シード粒子の成長操作)実施例1と同一反応容器中で、950gの上記シード液に対しアンモニアを0.0075モル添加し、100℃に加温した。このシード液に対して、実施例1と同じ活性ケイ酸水溶液を1.5g/分の速度で合計350g添加した。活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を100℃に保

って3時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。該シリカ微粒子懸濁液のpHは7.0であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。該シリカ微粒子は1.56m<sup>1</sup>/gの細孔容積を持ち、非常に多孔質であった。

【0073】(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフライダイヤーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で1回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。この分散液は1月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は実施例1で作成したシリカ微粒子塗膜と比較してややヘイズ値が高かった。また乾燥に伴う塗工層の割れが若干確認されたが、塗工量を減量することで抑制できた。この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。また、塗工量を1.6g/m<sup>2</sup>に減量してもインク全量を吸収することが可能であった。

#### 【0074】実施例5

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例1で作成した、成長操作を終えた後のシリカ微粒子懸濁液100重量部に対して、強攪拌条件下で、カチオン性樹脂としてジアリルジメチルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体〔日東紡績(株)製、商品名:PAS-J-81〕の10%水溶液を2.5重量部加えた。この溶液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフライダイヤーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で2回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。この分散液は1月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。また、このシリカ微粒子塗膜は混合したカチオン樹脂によりカチオン性に変性されているため、インクの定着性が高く、インクジェット印刷後の塗膜を蒸留水中に浸してもインクの蒸留水中への拡散現象が見られなかった。

#### 【0075】実施例6

(シード粒子の成長操作)実施例1と同一反応容器中で、実施例4で作成したシード液950gに対してアンモニア0.003モルを添加し、100℃に加温した。このシード液に対して、実施例1と同じ活性ケイ酸水溶液を2.0g/分の速度で合計550g添加した。活性ケ

イ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を100℃に保って3時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。シリカ微粒子懸濁液のpHは7.3であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。該シリカ微粒子は1.51m<sup>1</sup>/gの細孔容積を持ち、非常に多孔質であった。

【0076】(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液100重量部に対して、強攪拌条件下で、カチオン性樹脂としてジアリルジメチルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体〔日東紡績(株)製、商品名:PAS-J-81〕の10%水溶液を2.5重量部加えた。この溶液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフライダイヤーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で2回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。この分散液は1月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜はややヘイズ値が高かったが、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。塗工量を1.6g/m<sup>2</sup>に減量してもインクを全量吸収することが可能であった。また、このシリカ微粒子塗膜は混合したカチオン樹脂によりカチオン性に変性されているため、インクの定着性が高く、インクジェット印刷後の塗膜を蒸留水中に浸してもインクの蒸留水中への拡散現象が見られなかった。

#### 【0077】実施例7

(シード液の成長操作)実施例1と同一反応容器中で、実施例1で作成したシード液1160gを100℃に加温した。このシード液に対して、実施例1と同じ活性ケイ酸水溶液340gにアンモニア0.015モルを添加した溶液を、2.0g/分の速度で添加した。活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を100℃に保って3時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。シリカ微粒子懸濁液のpHは7.8であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。

【0078】(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフライダイヤーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で1回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。この分散液は1月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。該シリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れ

も確認されなかった。また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

#### 【0079】比較例1

(シード液の調製) 活性ケイ酸水溶液の添加量を合計660gから420gに減量したこと以外は実施例1と同一の方法でシード液を調製した。このシード液は若干の青みを帯びた透明な低粘度溶液であり、コロイド状溶液であった。このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表1に示す。

【0080】(シード粒子の成長操作及びシリカ微粒子塗膜の作成) 実施例1と同一反応容器中で、920gの上記シード液を使用したこと以外は実施例1と同様の方法でシード粒子の成長操作を行った。成長操作後の溶液は、青みを帯びた透明な低粘度溶液であり、pHは8.0であった。この溶液に含まれるシリカ微粒子の平均二次粒子径は72nmと小さく、静置しておいてもシリカ微粒子凝集物の沈降は確認されなかった。この溶液に含まれるシリカ微粒子の物性を表1に示す。該シリカ微粒子の細孔容積は0.84m<sup>1</sup>/gと少なかった。該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は乾燥に伴う塗工層割れは見られなかつたが、インクジェット印刷を行つた際のインク吸収量は少なく、インクが多くあふれたため画像が破綻した。

#### 【0081】比較例2

0.015モルのアンモニア添加をシード液の調製後ではなく、シード液の調製時において加熱した蒸留水に最初に添加したこと以外は実施例1と同一の方法でシード液の調製及び成長操作を行つた。成長操作後の溶液は、若干の青みを帯びた透明な低粘度溶液であり、pHは7.0であった。この溶液に含まれるシリカ微粒子の平均二次粒子径は22nmと小さく、静置しておいてもシリカ微粒子凝集物の沈降は確認されなかつた。この溶液に含まれるシリカ微粒子の物性を表1に示す。該シリカ微粒子の細孔容積は0.39m<sup>1</sup>/gと非常に少なかつた。該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層割れも見られなかつたが、この塗膜を

用いたインクジェット印刷においては、インクがほとんど吸収されず、インクジェット受容層としては不適であった。

#### 【0082】比較例3

0.015モルのアンモニア添加を行わなかつたこと以外は実施例1と同一の方法でシード液の調製及び成長操作を行つた。成長操作後の懸濁液は、液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状であり、pHは3.5であった。この溶液に含まれるシリカ微粒子の物性を表1に示す。該シリカ微粒子の細孔容積は0.70m<sup>1</sup>/gと少なく、また比表面積が78.2m<sup>2</sup>/gと非常に大きく、十分にシリカ微粒子が成長していなかつた。またこのシリカ微粒子懸濁液を実施例1と同様の方法で湿式粉碎処理すると、懸濁液は均一なコロイド状のシリカ微粒子分散液となつたが、この分散液はほとんど濃縮することができず、約5%で溶液全体がゲル化した。該シリカ微粒子の塗膜の物性を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は乾燥割れによって塗工層がほとんど剥離し、塗膜を作成することが不可能であった。

#### 【0083】比較例4

水ガラスに鉱酸を添加して生成する沈降シリカである含水非晶質シリカ〔ファインシールX-60、トクヤマ(株)製、平均二次粒径11.3μm〕5重量部に蒸留水95重量部を混合したシリカ微粒子懸濁液を、超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフリーダイザーM110-E/H型〕を用いて処理圧力1500kg/cm<sup>2</sup>で湿式粉碎処理を行つた。このシリカ微粒子懸濁液は、2回の粉碎処理後も静置しておくとシリカ微粒子の沈降が見られ、10回処理することで沈降物のないシリカ微粒子分散液となつた。しかし、この溶液を1月間室温で静置すると、シリカ微粒子の白色沈殿を生じていた。該分散液に含まれるシリカ微粒子の物性を表1に示す。また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量23g/m<sup>2</sup>)の性状を表2に示す。該シリカ微粒子塗膜は、透明であったが若干の乾燥割れを生じた。また、この塗膜を用いたインクジェット印刷においてはインクのあふれが全体的に目立つた。

#### 【0084】

#### 【表1】

	シート粒子の性状			成長操作後又は湿式粉碎 処理前のシリカ微粒子の性状			湿式粉碎後のシリカ微粒子の性状			
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	平均二次 粒子径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)
実施例1	782	0.50	<4	281	1.34	21	142	283	1.19	18
実施例2	1093	0.70	<4	268	1.13	18	170	282	1.02	16
実施例3	470	1.36	16	280	1.35	16	176	274	1.27	16
実施例4	784	0.66	4	229	1.56	30	195	220	1.26	25
実施例5	782	0.50	<4	291	1.34	21	265	257	1.07	20
実施例6	784	0.66	4	235	1.51	30	494	189	1.07	24
実施例7	782	0.50	<4	278	1.25	18	150	280	1.15	18
比較例1	832	0.60	<4	255	0.84	14	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	230	0.39	7	—	—	—	—
比較例3	788	0.48	<4	782	0.70	<4	181	780	0.67	<4
比較例4	—	—	—	280	1.59	25	114	294	1.01	14

【0085】

【表2】

	シリカ微粒子塗膜の品質			
	インク 吸収性	ひび割れ	光線透過率 (%)	ヘイズ (%)
実施例1	5	5	92	14
実施例2	4	5	80	16
実施例3	5	5	90	18
実施例4	5	4	86	31
実施例5	5	5	90	20
実施例6	5	5	88	28
実施例7	5	5	93	13
比較例1	2	5	88	21
比較例2	1	5	91	6
比較例3	—	1	—	—
比較例4	3	4	89	22

【0086】表1及び表2から明らかなように、実施例で得られるシリカ微粒子はいずれも細孔容積が大きいだけでなく、塗膜のインク吸収性が特に良好であり、インクジェット用紙向けとして好ましい品質を有している。市販の含水非晶質シリカを湿式粉碎して得られたシリカ微粒子は、細孔容積では本発明の実施例と同程度であるが、塗膜のインク吸収性が大幅に劣るものであった。このことは本発明のシリカ微粒子と該含水非晶質シリカの湿式粉碎物が異なることを示している。

【0087】

【発明の効果】本発明で製造されるシリカ微粒子分散液は、一次粒子が凝集して形成された極微な多孔質二次粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液である。このようなシリカ微粒子分散液は、基材に塗布・乾燥させることにより、多孔質で透明な塗膜を形成することができ、例えば、インクジェット記録紙におけるインク受容層に用いることにより、インク吸収量が多く色濃度の高い受容層を形成することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H086 BA02 BA33 BA41 BA48  
4G072 AA28 BB05 CC01 EE01 GG03  
HH21 HH30 JJ11 KK03 LL09  
MM26 PP02 TT05 TT08 TT09  
UU25  
4J038 AA011 HA446 LA02 LA07  
MA02 MA08 MA10 MA14 NA01  
PB11 PC10